

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-255359

(43)公開日 平成5年(1993)10月5日

(51)Int.Cl.⁵
C 07 F 7/21

識別記号
8018-4H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4(全5頁)

(21)出願番号 特願平4-337044

(22)出願日 平成4年(1992)12月17日

(31)優先権主張番号 813721

(32)優先日 1991年12月27日

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 590001418

ダウ・コーニング・コーポレーション
DOW CORNING CORPORATION

アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド
(番地なし)

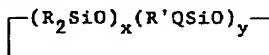
(72)発明者 ローレン ディーン ダーフィー
アメリカ合衆国, ミシガン, ミッドラン
ド, スコット ストリート 1408

(74)代理人 弁理士 青木 朗 (外4名)

(54)【発明の名称】 シロキシ官能シクロポリシロキサン

(57)【要約】 (修正有)

【構成】 次に示す一般式を有するシクロポリシロキサン



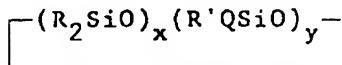
(Qは構造式 (R₁SiO)_z SiR-A-及びGR₂
SiOSiR₂-A'-から成る群から選ばれた1価の
シロキサン部分であって、ここでのA、A'は2価の炭
化水素基、各R'基及びG基はアルキル基、フェニル
基、アリールアルキル基及びハロゲン化アルキル基から
成る群から選ばれ、R₁はアルキル基、フェニル基、アリ
ールアルキル基、ハロゲン化アルキル基及び水素から成
る群から選ばれ、x及びyは(x+y)が4から6の整
数を満足するいづれかの整数であり、そしてyは少なく
とも1である。)

【効果】 これらの化合物は、基材に望ましいなめらかで
柔らかい又はサテンの様な感じを与えることのできる皮
膚手入製品及び毛髪手入製品に使用される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 次に示す一般式を有するシクロポリシロキサン

【化1】



ここでQは構造式 $(R_2SiO)_x(R'QSiO)_y$ から選ばれた1価のシロキサン部分であって、ここでAは4から14個の炭素原子を有する2価の炭化水素基、A'は2から18個の炭素原子を有する2価の炭化水素基、各R'基及びG基は1から30個の炭素原子を有するアルキル基、フェニル基、アリールアルキル基及び3から6個の炭素原子を有するハロゲン化アルキル基から成る群から選ばれ、Rは1から30個の炭素原子を有するアルキル基、フェニル基、アリールアルキル基、3から6個の炭素原子を有するハロゲン化アルキル基及び水素から成る群から選ばれ、x及びyは $(x+y)$ が4から6の値を有する整数を満足するいづれかの整数であり、そしてyは少なくとも1である。

【請求項2】 皮膚手入配合物の添加剤として請求項1記載のシクロポリシロキサンの使用。

【請求項3】 毛髪手入配合物の添加剤として請求項1記載のシクロポリシロキサンの使用。

【請求項4】 圧媒液の成分として請求項1記載のシクロポリシロキサンの使用。

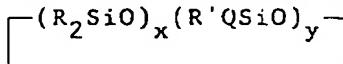
【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はシクロシロキサン、そして特に炭化水素連結基を通して結合したシロキシ部分の珪素原子を4から6個含むシクロシロキサンに関する。

【0002】

【従来の技術】今日、工業的にそして消費者によって購入できる多くの配合製品は、線状又はシクロ有機シロキサンを主要成分として又は添加剤として含めることにより、このようなシリコン成分を含まないことによる製品と比較して、特に有利になるようにしている。発汗防止剤、皮膚手入調合物、化粧品、毛髪手入調合物、圧媒液、防水剤、潤滑剤、塗料添加剤、及び成形剝離剤に関し、これらはそれぞれ別個の技術分野であるが、改質により有利なものとなる。例えば、上記の適用において、ジアルキルシクロシロキサンの使用は良く知られており、特にアルキルメチルシクロポリシロキサンは最も普



ここでQは構造式 $(R_2SiO)_x(R'QSiO)_y$ から選ばれた1価のシロキサン部分であって、ここでAは4から14個の炭素原子を有する2価の直鎖又は分枝した炭化水素

* 通のものである。

【0003】後者のシクロシロキサンのアルキル基が短かいと（例えば、約12個の炭素原子より少ない）、この化合物は常温において低粘度の液体となり、一方アルキル基が12個以上の炭素原子を有すると、固体であって、全部がワックス状である。或る場合には、ワックス状配合物よりはむしろ液状で取り扱いやすい状態を同時に維持しながら、シクロポリシロキサン構造の珪素原子に比較的長いアルキル鎖を有するのが望ましい（例えば、潤滑性又は有機物への相容性の改善の寄与のため）。

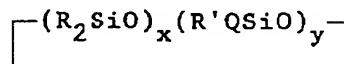
【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明者は上記の必要性を満足するシロキシ官能シクロポリシロキサン類を新たに見い出した。これらのシクロシロキサンは、相応する長さの炭化水素置換基を有する公知の有機官能シクロポリシロキサンと比較して、かなり低い融点を示す。従って、本発明の化合物は、前に述べた種々の製品の調合、開発及び計画について、当業者に融通性のある種々の方策を提供することになる。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、次に示す一般式を有するシクロシロキサンに関する。

【化2】



ここでQは構造式 $(R_2SiO)_x(R'QSiO)_y$ から選ばれた1価のシロキサン部分であって、ここでAは4から14個の炭素原子を有する2価の炭化水素基、A'は2から18個の炭素原子を有する2価の炭化水素基、各R'基及びG基は1から30個の炭素原子を有するアルキル基、フェニル基、アリールアルキル基及び3から6個の炭素原子を有するハロゲン化アルキル基から成る群から選ばれ、Rは1から30個の炭素原子を有するアルキル基、フェニル基、アリールアルキル基、3から6個の炭素原子を有するハロゲン化アルキル基及び水素から成る群から選ばれ、x及びyは $(x+y)$ が4から6の値を有する整数を満足するいづれかの整数であり、そしてyは少なくとも1である。

【0006】本発明のシクロシロキサンは次に示す構造式(I)を有する。

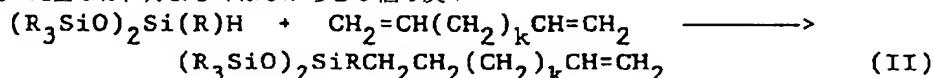
【化3】

(I)

基、A'は2から18個の炭素原子を有する2価の直鎖又は分枝した炭化水素基である。この場合、各R'基及びG基は1から30個の炭素原子を有するアルキル基、フェニル基、スチリル又はアルファーメチルスチリル基

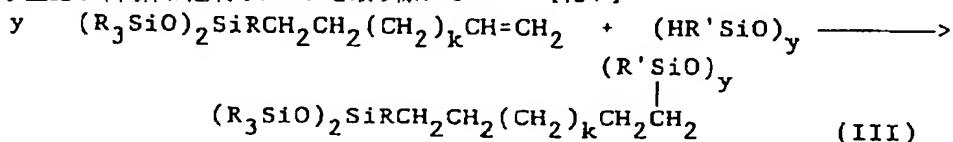
の如きアリールアルキル基及び3から6個の炭素原子を有するトリフルオロプロピル基の如きハロゲン化アルキル基から成る群から選ばれる。好ましいR'は1から3個の炭素原子を有するアルキル基であり、特にメチル基が最も好ましい。式(I)のRは1から30個の炭素原子を有するアルキル基、フェニル基、アリールアルキル基、及び3から6個の炭素原子を有するハロゲン化アルキル基から成る群から選ばれ、また水素であっても良い。好ましいRは1から3個の炭素原子を有するアルキル基であり、特にメチル基が最も好ましい。本発明のシロキサンは、式(I)におけるx及びyが(x+y)の積が4から6の値を有する整数で更にyが少なくとも1であるような整数であるように、4、5又は6個の硅素原子を有する。シクロ共重体及びシクロ単独重合体(例えば、x=0)の両者がここでは想定される。好ましくは、xが0でそしてyが4である。

【0007】上に述べた連結基Aは、好ましくは式-(CH₂)_n-を有する直鎖炭化水素基であって、ここでnは6から14である。同様に、連結基A'は好ましくは式-(CH₂)_m-を有する直鎖炭化水素基であって、ここでのmは2である(例えば、ジメチレン基である)。上に述べた基Gは、好ましくは5から20個の炭



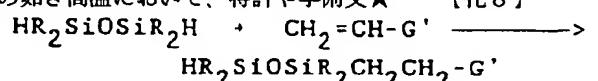
ここで基Aについて上で述べた定義に相応するように、kは0から10の値の整数である。

【0010】上記の中間体は過剰のジエンを取り除いて※



ここでR、R'、k及びyはすでに述べた通りである。

【0011】式(II)及び(III)はシクロ単独重合体化合物(例えば、x=0)の製法を示しているが、更に環の中に(R₃SiO)単位を含む混合オルガノ水素シクロポリシロキサンを使用すれば、同様に上記の中間体と反応して本発明の一般式で示した構造物が得られることは、当業者において当然に認識されることである。上記のハイドロシリル化(hydrosilation)反応は、当該分野において良く知られており、代表的には50°Cから180°Cの如き高温において、特許や学術文★



【0013】上記の中間体は過剰のジヒドロシロキサンを取り除いて精製し、そして式(V)に示されるように有機アルケニルシクロポリシロキサンと反応させる。式(IV)において、基Gは-CH₂、CH₂-G'とされ、

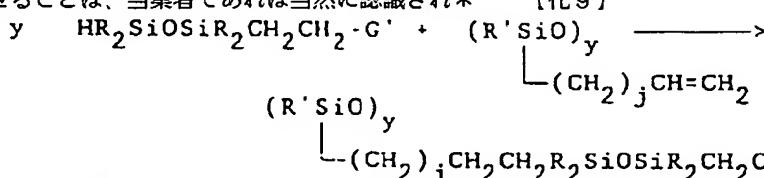
★文献に記載されている炭素上のプラチナ、クロロ白金酸又はプラチナ/シロキサン錯体の如きプラチナ触媒を用いて行われる。

【0012】同様にして、Qが基GR、SiOSiR₂-A'であるシクロシロキサンを製造する好ましい方法は、次に示す式(IV)に従って、過剰のアルファーオメガSiH-官能シロキサンを例えば末端不飽和のアルケンとを反応させて、末端SiH基を有するシロキサン中間体をまず形成する工程を有する。

【化8】

そしてこの反応は基Gがアルキル鎖である場合を説明している。本発明において基Gが他のものから選定された場合(例えば、フェニル基)、式(IV)によって表わされる反応は除かれ、そして式(V)に示されるように適

当なジシロキサン（例えば、Phがフェニル基である場合のHR₂SiOSiR₂Ph）をシクロポリシロキサンと反応させることは、当業者であれば当然に認識され*



ここで、jは前に定義した基A'を満足するように0から16の値を有する整数であり、そしてy、R及びR'は前に述べた意味を有する。

【0015】再度、本発明の一般式のものは、反応式(V)に従い混合有機アルケニルシクロポリシロキサンを使用して得られる。式(IV)及び(V)によって表わされる反応は、反応式(II)及び(III)と関連して述べたと同様の温度条件及び触媒を用いて行うことができる。

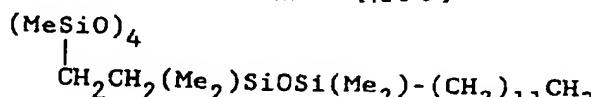
【0016】すでに述べたように、本発明のシクロポリシロキサンは、主要成分又は添加剤のいづれかとして、工業用及び消費者向けの配合製品に多く使用される。後者の場合、特にこれらの化合物の好ましい利用は、基材に望ましいなめらかで柔らかい又はサテンの様な感じを与えることのできる皮膚手入製品及び毛髪手入製品に使用される。皮膚手入配合物の形態は当業者に良く知られており、そして溶液、乳濁液、分散液、ローション、ゲル、エアロゾル、固体棒状製品、軟膏又はクリームの形態で提供される。

【0017】これら配合物は、代表的にはワックス、油、保温剤、充填剤、軟化葉、顔料、日焼止剤、並びに香料、芳香剤及び保存剤の如き種々の補助剤から成る群から選ばれる少なくとも一つの成分を含有する。特にポリジメチルシロキサンと組合せて通常のアルキルメチルシロキサンの使用は、また当業者において良く知られたことである（例えば、テートシャン等の米国特許第4,574,082は化粧用配合物を教示している）。このような適用において、本発明の化合物は、液状製品を所望する場合の化粧品配合に良好な寛容度を提供する。

【0018】本発明のシクロポリシロキサンの他の好ましい適用は圧媒液の分野であって、この場合アルキル鎖を長くすることによって潤滑性を改善し、広い温度範囲において流体性能を一定に保持できる成分に有利にすることができる。

【0019】

※



この化合物は-50°Cに冷却してもワックス状にはならず、そして-10°Cにおいて全く液体であった。

【0021】例2

例1に記載したと同様な方法で、テトラメチルジシロキ

*ることである。

【0014】

【化9】

10

【化10】

【化11】

【化12】

【化13】

【化14】

【化15】

【化16】

【化17】

【化18】

【化19】

【化20】

【化21】

【化22】

【化23】

【化24】

【化25】

【化26】

【化27】

【化28】

【化29】

【化30】

【化31】

【化32】

【化33】

【化34】

【化35】

【化36】

【化37】

【化38】

【化39】

【化40】

【化41】

【化42】

【化43】

【化44】

【化45】

【化46】

【化47】

【化48】

【化49】

【化50】

【化51】

【化52】

【化53】

【化54】

【化55】

【化56】

【化57】

【化58】

【化59】

【化60】

【化61】

【化62】

【化63】

【化64】

【化65】

【化66】

【化67】

【化68】

【化69】

【化70】

【化71】

【化72】

【化73】

【化74】

【化75】

【化76】

【化77】

【化78】

【化79】

【化80】

【化81】

【化82】

【化83】

【化84】

【化85】

【化86】

【化87】

【化88】

【化89】

【化90】

【化91】

【化92】

【化93】

【化94】

【化95】

【化96】

【化97】

【化98】

【化99】

【化100】

【化101】

【化102】

【化103】

【化104】

【化105】

【化106】

【化107】

【化108】

【化109】

【化110】

【化111】

【化112】

【化113】

【化114】

【化115】

【化116】

【化117】

【化118】

【化119】

【化120】

【化121】

【化122】

【化123】

【化124】

【化125】

【化126】

【化127】

【化128】

【化129】

【化130】

【化131】

【化132】

【化133】

【化134】

【化135】

【化136】

【化137】

【化138】

【化139】

【化140】

【化141】

【化142】

【化143】

【化144】

【化145】

【化146】

【化147】

【化148】

【化149】

【化150】

【化151】

【化152】

【化153】

【化154】

【化155】

【化156】

【化157】

【化158】

【化159】

【化160】

【化161】

【化162】

【化163】

【化164】

【化165】

【化166】

【化167】

【化168】

【化169】

【化170】

【化171】

【化172】

【化173】

【化174】

【化175】

【化176】

【化177】

【化178】

【化179】

【化180】

【化181】

【化182】

【化183】

【化184】

【化185】

【化186】

【化187】

【化188】

【化189】

【化190】

【化191】

【化192】

【化193】

【化195】

【化196】

【化197】

【化198】

【化199】

【化200】

【化201】

【化202】

【化203】

【化204】

【化205】

【化206】

【化207】

【化208】

【化209】

【化210】

【化211】

【化212】

【化213】

【化214】

【化215】

【化216】

【化217】

【化218】

【化219】

【化220】

【化221】

【化222】

【化223】

【化224】

【化225】

【化226】

【化227】

【化228】

【化229】

【化230】

【化231】

【化232】

【化233】

【化234】

【化235】

【化236】

【化237】

【化238】

【化239】

【化240】

【化241】

【化242】

【化243】

【化244】

【化245】

【化246】

【化247】

【化248】

上記の化合物を例1に記載したと同様にしてメチルビニルシクロテトラシロキサンと反応させ、次に示す式を有する化合物を得た。

【化12】

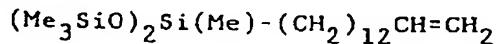


この生成物は0.89 g/mlの密度及び87 cSの粘度を有していた。

【0022】例3

温度計、冷却器、攪拌機及び滴下漏斗を有する三口フラスコに、46.6グラム(0.24モル)の1,13-テトラデカジエン、5グラムのヘキサン及び1グラムのプラチナーカーボン触媒を加えた。この内容物を約100°Cに加熱し、そして26.7グラム(0.12モル)の式(Me₂SiO)₂SiMeHのトリシロキサンを滴下して加え、この間温度は約120°Cに上昇した。反応が終了した後、未反応オレフィンを減圧蒸留によって取り除くと、次に示す式を有する生成物が得られた。

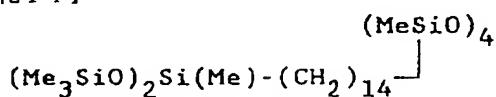
【化13】



【0023】上記の化合物(35グラム、0.084モル)を、5グラムのヘキサン及び1グラムのプラチナーカーボン触媒と共に、温度計、冷却器、攪拌機及び滴下漏斗を有する三口フラスコに、46.6グラム(0.24モル)の1,13-テトラデカジエン、5グラムのヘキサン及び1グラムのプラチナーカーボン触媒を加えた。この内容物を約100°Cに加熱し、そして26.7グラム(0.12モル)の式(Me₂SiO)₂SiMeHのトリシロキサンを滴下して加え、この間温度は約120°Cに上昇した。反応が終了した後、未反応オレフィンを減圧蒸留によって取り除くと、次に示す式を有する生成物が得られた。

* カーボン触媒と共に、温度計、攪拌機、冷却器及び滴下漏斗を有するフラスコに加えた。内容物を約95°Cに加熱し、そして5.1グラム(0.021モル)のメチル水素シクロテトラシロキサンを滴下して加えた。温度は約115°Cの最高値になったが、反応が終了するに従って約105°Cに減少し、この点において透明な無色の生成物を別の容器に移して触媒を分離し、そして減圧蒸留によってヘキサンを取り除いた。この生成物は実質的に次に示す構造式から成り、そして0.90 g/mlの密度、105 cSの粘度及び1.4502の屈折率を有していた。

【化14】



この化合物はまた-50°Cに冷却してもワックス状にならず、そして-10°Cにおいてもまた全たく液体であった。

【0024】比較を目的として、上に述べたシクロシロキサンを公知のシクロシロキサンと比べ物理的な外観を表1に示す。ここで、いづれの場合も化合物は(QMe₂SiO)₂の構造を有している。

【表1】

基	0	表	1	物理的形状
本発明の例：				
-CH ₂ CH ₂ (Me ₂)SiOSi(Me ₂)C ₁₂ H ₂₅				
	4		液体：	
			粘度	= 94 cS @ 25°C.
-CH ₂ CH ₂ (Me ₂)SiOSi(Me ₂)C ₁₆ H ₃₃				
	4		液体：	
			粘度	= 87 cS @ 25°C.
-(CH ₂) ₁₄ -SiMe(Me ₃ SiO) ₂				
	4		液体：	
			粘度	= 105 cS @ 25°C.
比較例：				
-(CH ₂) ₅ -CH ₃				
	4		液体：	
			粘度	= 14 cS @ 25°C.
-(CH ₂) ₇ -CH ₃				
	4		液体：	
			粘度	= 21 cS @ 25°C.
-(CH ₂) ₁₁ -CH ₃				
	4			28°Cでワックス状
-(CH ₂) ₁₃ -CH ₃				
	4			25°Cでワックス状
-(CH ₂) ₁₇ -CH ₃				
	4			38°Cでワックス状
-(CH ₂) ₁₉ -CH ₃				
	5			55°Cでワックス状
-(CH ₂) _x -CH ₃ (x= 23 to 27)				
	5			56°Cでワックス状

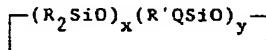
表1から明らかなように、上記のシクロポリシロキサンの珪素原子に長鎖のアルキル基(例えば、約12個以上の炭素原子を有するもの)が結合した場合、本発明の化

合物は比較のために示した公知のシクロポリシロキサンよりも有益な低融点及び流動性を示している。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
【部門区分】第3部門第2区分
【発行日】平成11年(1999)11月24日

【公開番号】特開平5-255359
【公開日】平成5年(1993)10月5日
【年通号数】公開特許公報5-2554
【出願番号】特願平4-337044
【国際特許分類第6版】
C07F 7/21
【F1】
C07F 7/21

【手続補正書】
【提出日】平成11年2月5日
【手続補正1】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】特許請求の範囲
【補正方法】変更
【補正内容】
【特許請求の範囲】
【請求項1】 次に示す一般式を有するシクロポリシロキサン。
【化1】



ここでQは構造式 $(\text{R}_1\text{SiO})_z\text{SiR}_2\text{A}'$ から成る群から選ばれた1価のシロキサン部分であって、ここでAは4から14個の炭素原子を有する2価の炭化水素基、A'は2から

18個の炭素原子を有する2価の炭化水素基、各R'基及びG基は1から30個の炭素原子を有するアルキル基、フェニル基、アリールアルキル基及び3から6個の炭素原子を有するハロゲン化アルキル基から成る群から選ばれ、Rは1から30個の炭素原子を有するアルキル基、フェニル基、アリールアルキル基、3から6個の炭素原子を有するハロゲン化アルキル基及び水素から成る群から選ばれ、x及びyは(x+y)が4から6の値を有する整数を満足するいづれかの整数であり、そしてyは少なくとも1である。

【請求項2】 皮膚手入配合物の添加剤として請求項1記載のシクロポリシロキサンを使用する方法。

【請求項3】 毛髪手入配合物の添加剤として請求項1記載のシクロポリシロキサンを使用する方法。

【請求項4】 圧媒液の成分として請求項1記載のシクロポリシロキサンを使用する方法。